

21. 5. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 6 4 9 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 2 6 4 9 0]

REC'D 15 JUL 2004

WIPO

PCT

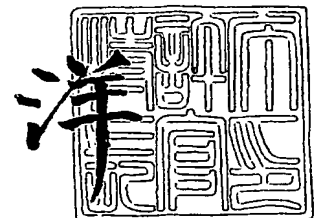
出 願 人 信越石英株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 PH0190

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03B 20/00
C01B 33/18

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 丁目 1 3 番 6 0 号 信越石英株式会
社 武生工場内

【氏名】 大浜 康生

【特許出願人】

【識別番号】 000190138

【氏名又は名称】 信越石英株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101960

【弁理士】

【氏名又は名称】 服部 平八

【電話番号】 03-3357-2197

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027432

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9911965

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然シリカ粉を溶融して形成した不透明な外層と、その内側に形成した天然石英ガラスからなる厚さ 0.4～5.0 mm の透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、ルツボ内表面に沿って上端面までの距離 L に対し少なくとも 0.15～0.55 L の範囲の内側に合成石英ガラスからなる透明層を形成したことを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項 2】 石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、内表面に沿って上端面までの距離 L に対し 0.15～0.55 L の範囲に厚さ 0.2～1.5 mm の合成石英ガラスからなる透明層を形成したことを特徴とする請求項 1 記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項 3】 石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、内表面に沿って上端面までの距離 L に対し 0.6～1.0 L の範囲の内表面が天然石英ガラスからなる透明層であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項 4】 石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、内表面に沿って上端面までの距離 L に対し 0.6～1.0 L の範囲の内表面に厚さ 0.2 mm 以下の合成石英ガラスからなる透明層を形成したことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項 5】 合成石英ガラスからなる透明層の平均 OH 基濃度 C_A が 100～300 ppm、天然石英ガラスからなる透明層の平均 OH 基濃度 C_B が 60～150 ppm、天然石英ガラスからなる不透明な外層の平均 OH 基濃度 C_C が 20～60 ppm で、かつ $C_A > C_B > C_C$ であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項 6】 回転する型に装着した石英ガラスルツボ基体の内部キャビティを高温雰囲気にし、部分的に溶融して不透明な外層を形成した後もしくは成形中に、外層の高温雰囲気内に天然シリカ粉を供給し、溶融ガラス化して不透明な外

層の内表面全体に天然石英ガラスからなる透明層を形成し、続いて合成シリカ粉を供給し熔融ガラス化して前記天然石英ガラスからなる透明層を有する石英ガラスルツボの内表面の底部中心からルツボ内面に沿って上端面までの距離Lに対し少なくとも $0.15 \sim 0.55L$ の範囲の内側に合成石英ガラスからなる透明層を形成することを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、シリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、シリコン単結晶の製造には、いわゆるチョクラルスキー法（CZ法）と呼ばれる方法が広く採用されている。このCZ法は、石英ガラスで製造したルツボ内でシリコン多結晶を熔融し、このシリコン融液にシリコン単結晶の種結晶を浸漬し、ルツボを回転させながら種結晶を徐々に引上げ、シリコン単結晶を種結晶を核として成長させる方法である。前記CZ法で製造される単結晶は、高純度であるとともにシリコンウェーハを歩留よく製造できることが必要で、その製造に使用される石英ガラスルツボとしては泡を含まない透明な内層と泡を含み不透明な外層からなる二層構造の石英ガラスルツボが一般的に用いられている。

【0003】

近年、シリコン単結晶の大口径化に伴い、単結晶の引上げ作業が長時間化することから、石英ガラスルツボに更なる高純度化が要求されるようになってきた。そのため、本出願人は、透明な内層と不透明の外層とからなる二層構造の石英ガラスルツボの内層を、合成シリカ粉で形成したルツボを提案した（特許文献1）。合成石英ガラスからなる内層を持つ石英ガラスルツボは、不純物の含有量が極めて少なく、シリコン単結晶の引上げに伴うルツボ内表面の肌荒れやクリストバライト斑点の発生を少なくし、長時間の操業ができ、単結晶引上げの歩留まり

を向上できる利点がある。

【0004】

しかしながら、上記透明な内層を合成石英ガラスで構成した場合、透明と不透明の違いや合成と天然との違いなど透明な内層と外層との物性が大きく異なることから、両者の境界において歪みが生じ、特にヒーターによる熱負荷が高くシリコン融液との接触時間の長いルツボの湾曲部では、変形や透明な内層の剥離といった不具合が生じることがあった。

【0005】

また、上記透明内層が合成石英ガラスからなるルツボは、天然石英ガラスからなるルツボと比較してポリシリコンを溶融した際、その融液表面が振動し易い欠点をもつ。この振動は特に種付けからショルダー形成時、単結晶ボディ部前半の初期の引上げ工程に多く見られ、種付け作業に時間を要したり、結晶が乱れ、溶かし直し、いわゆるメルトバックを引き起こしたりして生産性を低下させる場合があった。そこで、本発明者らは合成石英ガラスからなる透明内層と天然石英ガラスからなる不透明なバルク層の間に合成石英ガラスの不透明な中間層を持つ多層構造のルツボを提案した（特許文献2）。しかし、多層構造のルツボは高価な合成石英粉を多量に使用することから石英ガラスルツボの価格を高いものにする欠点があった。

【0006】

【特許文献1】

特許第2811290号、特許第2933404号

【特許文献2】

特開2001-348294号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

こうした現状に鑑み、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、単結晶引上げの歩留まりが石英ガラスルツボの湾曲部内表面に、シリコン融液表面の振動が直胴部の内表面に深く関係することを見出した。そして、シリコン単結晶引上げに用いる石英ガラスルツボにおいて少なくとも湾曲部付近の特定範囲の内表面を合成石

英ガラスからなる透明層とすることで、シリコン単結晶引上げの高歩留まりが実現できること、また、合成石英ガラスからなる透明層と天然石英ガラスからなる不透明外層の間に天然石英ガラスからなる透明層が存在することにより、変形や内層の剥離といった問題が解決できること、更に直胴部の特定範囲の内表面を天然石英ガラスから構成し、または非常に薄い合成石英ガラス層とすることでシリコン融液表面の振動の発生を抑えることができることがわかった。その上、前記石英ガラスルツボは、使用する合成石英粉の量が少ないことから製造コストを低くできることをも見出して、本発明を完成したものである。すなわち、

【0008】

本発明は、シリコン融液表面の振動の発生を抑え、かつ、長時間の操業においてもルツボ内表面の肌荒れや内層の剥離、クリストバライト斑点の発生がなく安定にシリコン単結晶を引き上げることができるシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボを提供することを目的とする。

【0009】

また、本発明は、上記優れた特性を有するシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボを低価格で製造できる方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明は、天然シリカ粉を溶融して形成した不透明な外層と、その内側に形成した天然石英ガラスからなる厚さ0.4～5.0mmの透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、ルツボ内表面に沿って上端面までの距離Lに対し少なくとも0.15～0.55Lの範囲の内側に合成石英ガラスからなる透明層を形成したことを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ及びその製造方法に関する。

【0011】

本発明の石英ガラスルツボは、上述のように天然石英ガラスからなる不透明な外層の内側に天然石英ガラスからなる透明層を設け、その透明層の底部中心からルツボ内表面に沿って上端面までの距離(L)に対して少なくとも0.15～0.55Lの範囲の内側に合成石英ガラスからなる透明層を形成した石英ガラスル

ツボである。前記合成石英ガラスからなる透明層と天然石英ガラスからなる不透明な外層とでは物性が大きく異なり両者の境界において歪みが生じ、特にヒーターによる熱負荷が高くシリコン融液との接触時間の長いルツボの湾曲部では、変形や内層の剥離が起こる不具合が生じることがある。そのため本発明の石英ガラスルツボにあっては、合成石英ガラスからなる透明層と天然石英ガラスからなる不透明な外層との間に天然石英ガラスからなる透明層を設け、境界における歪みを緩衝し、変形や透明層の剥離をなくしたものである。前記天然石英ガラスからなる透明層の厚さは0.4～5.0mm、好ましくは0.7～4.0mmの範囲がよい。天然石英ガラスからなる透明層の厚さが前記範囲にあることで、緩衝部分としての働きが最適化される。

【0012】

また、本発明の石英ガラスルツボにおいては、ルツボ内表面の底部中心からルツボ内表面に沿って上端面までの距離(L)に対して0.6～1.0Lの範囲には合成石英ガラスからなる透明層が形成されていない、または形成されていても厚さ0.2mm以下とするのがよい。前記範囲の内表面に合成石英ガラスでなく、天然石英ガラスからなる透明層を形成されていることでシリコン融液の振動を抑えることができる。さらに、合成石英ガラスからなる透明層が形成されていてもその厚さが0.2mm以下であれば、ポリシリコンを融液にし(メルトダウン)、引き上げを開始するまでに合成石英ガラスからなる透明層が溶損し、天然石英ガラス層が露出しシリコン融液の振動を抑えることができる。この場合、合成石英ガラスからなる透明層が形成されていない場合と比べ、メルトダウン時にシリコン融液に溶け込む天然石英ガラスの量が少ないため、シリコン融液への不純物の溶け込みを少なくできる。前記距離(L)は、図1の一点鎖線を基準としそこからルツボの上端面までを内表面に沿って測定した値である。

【0013】

ところで、シリコン単結晶引き上げの歩留まりは、単結晶の有転移化により左右されるが、その殆どが引き上げ工程後半、即ちシリコン融液との接触時間が長く、またヒーターからの熱負荷も大きい、石英ガラスルツボの湾曲部から底部付近(ルツボの内表面の底部中心から、内表面に沿って上端面までの距離L)に対し

少なくとも 0.15～0.55 L の範囲) に起こる内表面の肌荒れや内層の剥離に起因する。そこで、前記範囲の内表面を合成石英ガラスからなる透明層とすることで、肌荒れや内層の剥離、クリストバライト斑点の発生を著しく低下でき、更に使用する合成石英粉の量も少なくできる。前記透明層の厚さは 0.2～1.5 mm の範囲がよく、その厚さが 0.2 mm 未満では肌荒れや内層の剥離、クリストバライト斑点の発生を抑制する効果が少なく、1.5 mm を超えた層を形成しても肌荒れや内層の剥離、クリストバライト斑点の発生を抑制する効果に変化がなく、むしろ石英ガラスルツボの製造コストを高いものに好ましくない。

【0014】

本発明の石英ガラスルツボにおいて、高温使用時の変形を防ぐため天然石英ガラスからなる不透明な外層の OH 基濃度を低くするのが望ましい。この不透明な外層中の OH 基濃度は、平均 OH 基濃度 C_C で 20～60 ppm とするのがよい。その一方、合成石英ガラスからなる透明層中の OH 基濃度はシリコン融液との塗れ性を良くするため平均 OH 基濃度 C_A で 100～300 ppm と高くするのがよい。しかし、不透明な外層に比べて内層の OH 基濃度が高い場合、外層から内層へと切り替わる境界において急激な赤外線吸収が起こることで負荷がかかり変形や剥離などの発生頻度が更に上昇する。そのため本発明の石英ガラスルツボにあつては、外層と透明層との間に設けられた天然石英ガラスからなる透内層の OH 基濃度を前記外層と透明層の中間値の平均 OH 基濃度 C_B で 60～150 ppm とし、かつ $C_A > C_B > C_C$ とすることで変形や内層の剥離などの発生頻度を低減できる。前記透明層の平均 OH 基濃度 C_A を 200 mm 以上の高濃度にするには、特開 2001-348240 号公報に記載するように水蒸気をルツボ内部に導入する方法等を採用するのがよい。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の石英ガラスルツボの構造を図 1 に示す。1 は石英ガラスルツボ、2 はルツボの底部、3 は直胴部、4 は天然石英ガラスからなる不透明な外層、5 は天然石英ガラスからなる透明層、6 は合成石英ガラスからなる透明層、7 は湾曲部である。また、石英ガラスルツボを製造する装置の態様を図 2 に示す。図 2 にお

いて、8は回転する型、9はルツボ状成形体、10、15はシリカ粉供給手段、11は板状の蓋体、12は流量制御バルブ、13は電源、14はアーク電極、16は高温雰囲気である。本発明の石英ガラスルツボは、天然シリカ粉を回転する型8に導入し、ルツボ形状に成形したのち、その中にアーク電極14を挿入し、ルツボ状形成体の開口部を板状の蓋体11で覆い、アーク電極14により該ルツボ状形成体の内部キャビティを高温ガス雰囲気にし、少なくとも部分的に熔融ガラス化して不透明な外層4を形成し、次いで外層4の形成後もしくは形成中にシリカ粉供給手段10から流量規制バルブ12で供給量を調節しながら高純度の天然シリカ粉を高温雰囲気16に供給し、熔融ガラス化して天然石英ガラスからなる透明層5を形成する。さらに合成シリカ粉をシリカ粉供給手段15から高温雰囲気16に供給し、熔融ガラス化して合成石英ガラスからなる透明層をルツボ内表面の底部中心からルツボ内表面に沿って上端面までの高さ(L)に対して少なくとも0.15~0.55Lの範囲に形成して製造される。

【0016】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0017】

実施例1

図2に示す装置を用い、回転する型8内に純化处理した高純度の天然シリカ粉を投入し、遠心力によりルツボ状成形体9に形成し、その内にアーク電極14を挿入し、開口部を板状の蓋体11で覆い、アーク電極14により内部キャビティ内を高温ガス雰囲気とし、熔融ガラス化し、冷却して厚さ8~10mmの不透明外層4を作成した。次いで型8を回転させながらアーク電極14で不透明外層4の内部キャビティを高温雰囲気16にしたのち、シリカ粉供給ノズル15から天然シリカ粉を100g/minで供給し、不透明外層4の内表面に厚さ0.9~2mmの天然石英ガラスからなる透明層5を融合一体化した。次にシリカ粉供給ノズル15から合成シリカ粉を100g/minで供給し、前記透明層の底部中心からルツボ内表面に沿って上端面までの距離(L)に対して0.55まで合

成石英ガラスからなる透明層 6 を厚さ 0.5 ~ 1.2 mm に、また、0.55 ~ 0.6 L に厚さ 0.2 ~ 0.5 mm に、さらに、0.6 ~ 1.0 L に厚さ 0.1 ~ 0.2 mm に融合一体化した。得られた石英ガラスルツボの直径は 2.4 インチで、天然石英ガラスからなる不透明外層 4 の平均 OH 基濃度 C_C は 40 ppm、天然石英ガラスからなる透明層 5 の平均 OH 基濃度 C_B は 110 ppm、合成石英ガラスからなる透明層 6 の平均 OH 基濃度 C_A は 220 ppm であった。この石英ガラスルツボに多結晶シリコンを充填、熔融して CZ 法で単結晶の引上げを $N=5$ で行ったところ、いずれにおいてもシリコン融液の振動は見られず、また得られたシリコン単結晶の単結晶化率の平均は 92% と高い歩留まりを示した。

【0018】

実施例 2 ~ 5

実施例 1 において、石英ガラスルツボ内表面に形成する天然石英ガラスからなる透明層 5 及び合成石英ガラスからなる透明層 6 をそれぞれ表 1 に示す厚さに融合一体化して 2.4 インチの石英ガラスルツボを製造した。製造された石英ガラスルツボの各層の平均 OH 基濃度は表 1 のとおりであった。この石英ガラスルツボを用いて実施例 1 と同様にシリコン単結晶の引上げを行った。その結果を、表 1 に示す。

【0019】

【表1】

合成透明層	厚さ	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
	OH基	220ppm	220ppm	150ppm	150ppm
天然透明内層	厚さ	0.7~1mm	0.9~2mm	1~3mm	1~3mm
	OH基	110ppm	110ppm	80ppm	80ppm
天然不透明外層	厚さ	8~10mm	8~10mm	8~10mm	8~10mm
	OH基	40ppm	40ppm	40ppm	100ppm
引上げ個数		5	5	5	5
ルツボ製造コスト		△	◎	◎	◎
湯面振動		○	◎	◎	◎
平均単結晶化率		93%	91%	92%	90%
備考		成績は問題ないが 実施例1に比べて コスト高	底部に合成透明 層がなくとも歩留 まりは良好	問題なし	成績は問題なかったが、 若干変形気味で不安有 り

【0020】

比較例 1 ～ 3

実施例 1 において、石英ガラスルツボ内表面に形成する天然石英ガラスからなる透明層及び合成石英ガラスからなる透明層をそれぞれ表 2 に示す厚さに融合一体化して 2 4 インチの石英ガラスルツボを製造した。製造された石英ガラスルツボの各層の平均 OH 基濃度は表 2 のとおりであった。この石英ガラスルツボを用いて実施例 1 と同様にシリコン単結晶の引上げを行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 1 】

【表2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
合成透明層	厚さ	なし	1~3mm	0~0.55L : 0.9~0.3mm 0.55~0.6L : 0.2~0.9mm 0.6~1L : 0.1~0.2mm
	OH基	—	220ppm	220ppm
天然透明内層	厚さ	1~3mm	なし	なし
	OH基	110ppm	—	—
天然不透明外層	厚さ	8~10mm	8~10mm	8~10mm
	OH基	40ppm	40ppm	40ppm
引上げ個数		5	5	5
ルツボ製造コスト		◎	×	△
湯面振動		◎	×	○
平均単結晶化率		30 %	75 %	45 %
備 考		結晶ボテイ部途中で乱れ多発。ルツボ内表面の荒れが酷い	湯面振動により溶かし直し多発、湾曲部において、透明層と天然不透明層の間にクラック発生	直胴部にて不透明層が露出し引上げ中止ロットもあり、湾曲部において比較例2と同様のクラックが発生

【0022】

【発明の効果】

本発明の石英ガラスルツボを用いてシリコン単結晶を引き上げた場合、シリコン融液表面に振動がなく、肌荒れ、内層の剥離、クリストバライト斑点の発生も

少なく、長時間安定してシリコン単結晶を引き上げることができる。前記石英ガラスルツボは、天然石英ガラスからなる不透明な外層の高温雰囲気内に高純度の天然シリカ粉を供給し、熔融ガラス化して天然石英ガラスからなる透明層を形成し、次いで高温雰囲気内に合成シリカ粉を供給し、ルツボ内表面の底部中心からルツボ内表面に沿って上端面までの距離（L）に対して少なくとも 0.15～0.55 L の範囲の内側を合成石英ガラスからなる透明層に形成することで容易に製造でき、しかも使用する合成シリカ粉は少なく石英ガラスルツボの製造コストを低くできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の石英ガラスルツボの概略断面図である。

【図 2】

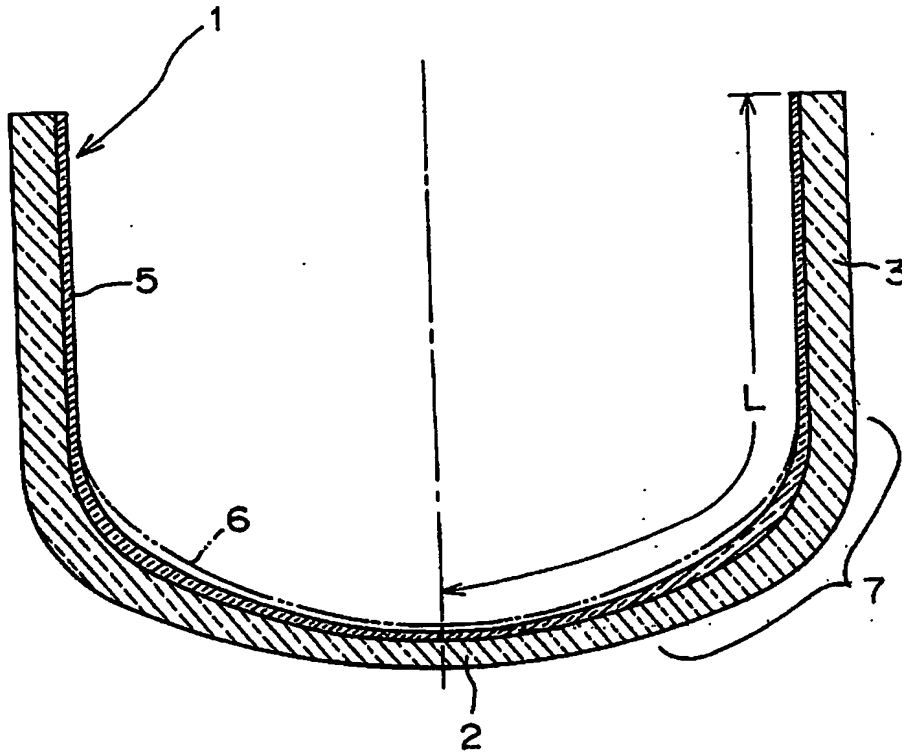
上記石英ガラスルツボを製造するための製造装置の概略図を示す。

【符号の説明】

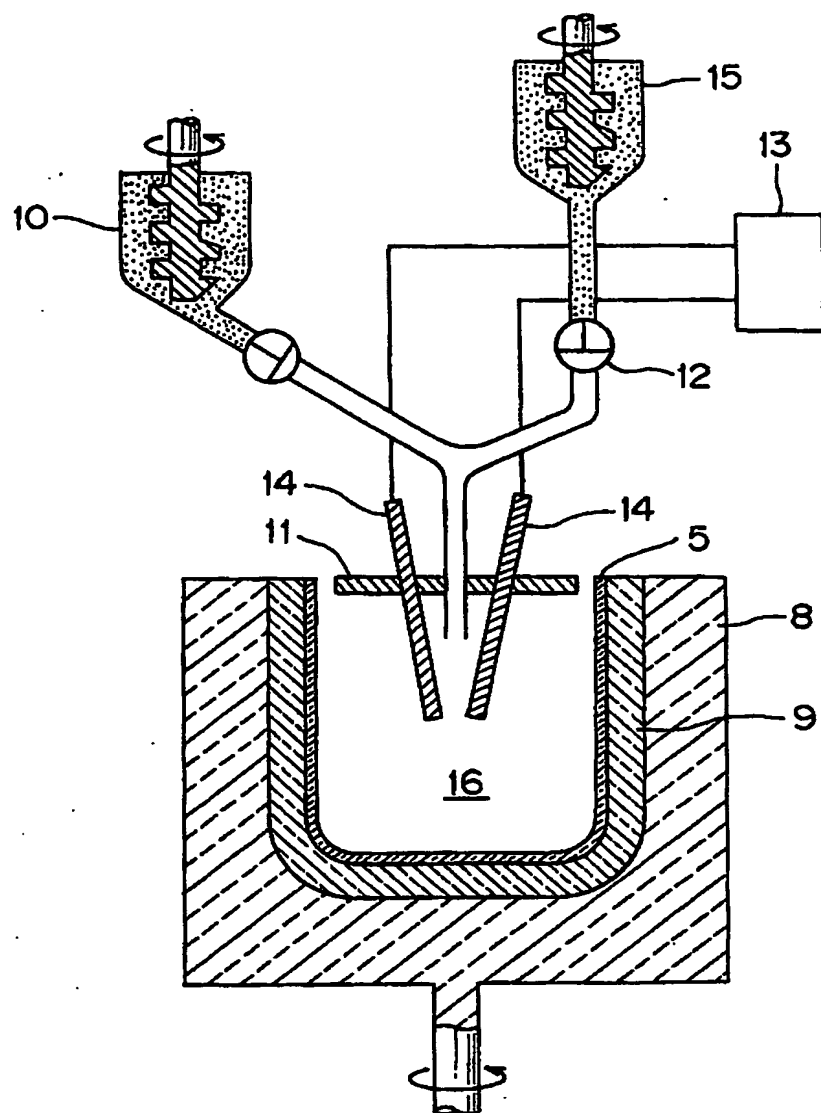
- 1：石英ガラスルツボ
- 2：底部
- 3：直胴部
- 4：天然石英ガラスからなる不透明外層
- 5：天然石英ガラスからなる透明層
- 6：合成石英ガラスからなる透明層
- 7：湾曲部
- 8：回転する型
- 9：ルツボ状成形体
- 10、15：シリカ粉供給手段
- 11：板状の蓋体
- 12：流量規制バルブ
- 13：電源
- 14：アーク電極
- 16：高温雰囲気

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 シリコン融液表面の振動の発生を抑え、かつ、長時間の操業においてもルツボ内表面の肌荒れや内層の剥離、クリストバライト斑点の発生がなく安定にシリコン単結晶を引き上げることができるシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 天然シリカ粉を溶融して形成した不透明な外層と、その内側に形成した天然石英ガラスからなる厚さ 0.4～5.0 mm の透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、石英ガラスルツボの内表面の底部中心から、ルツボ内表面に沿って上端面までの距離 L に対し少なくとも 0.15～0.55 L の範囲の内側に合成石英ガラスからなる透明層を形成したことを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ及びその製造方法。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-126490
受付番号	50300730234
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 5月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 5月 1日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 2 6 4 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 9 0 1 3 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 2 番 2 号

氏 名

信越石英株式会社